

UOT 547.593.213+547.581.2

BİTSİKLO[2.2.1]HEPT-3-ENİN VƏ ONUN ƏSASINDA BİTSİKLO[2.2.1] HEPTİL -2-BENZOAT EFİRİNİN SİNTEZİ

M.K.Məmmədov, İ.R.Səfərova, C.H.İsmayılova

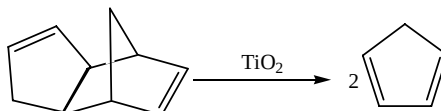
AMEA-nın akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025 Bakı, Xocalı pr.,30; e-mail: mamedovmarkaz@mail.ru

Təqdim edilən tədqiqat işi, etilenin istehsalı zamanı əmələ gələn pirolizin yan məhsulu ditsiklopentadienin etilenlə qarşılıqlı təsirindən bitsiklo[2.2.1]hept-2-enin alınmasına həsr olunmuşdur. Prosesin texnologiyasını sadələşdirmək və alınan məhsulun çıxımını artırmaq üçün, sistemdə nano-TiO₂-dən istifadə edilmişdir. Sübut edilmişdir ki, istifadə olunan TiO₂ ditsiklopentadienin parçalanması və sistemdə alınan tsiklopentadienin etilenlə [4+2] birləşmə reaksiyasını sürətləndirir. İşin ikinci mərhələsində isə alınan bitsiklo[2.2.1]hept-2-enə termiki üsulla benzoy turşusu birləşdirilmiş və nəticədə 81.0% çıxımla bitsiklo[2.2.1]heptil-2-benzoat efiri sintez olunmuşdur və onun yüksək antimikrob xassəli olduğu sübut edilmişdir.

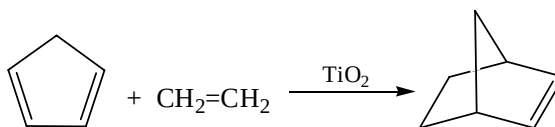
Açar sözlər: norbornen, ditsiklopentadien-3,8, etilen, nano-TiO₂, benzoy turşusu, bitsikloheptilbenzoat.

Tsiklopentadienin (TPD) etilenlə (Et) kondensiyası nəticəsində bitsiklo[2.2.1]hept-2-nin (BTH), yəni norbornenin sintezi reaksiyası məlumdur [1-3]. Sübut edilmişdir ki, TPD və Et kondensiyası nəticəsində BTH-in çıxımı 74.0% təşkil edir [4,5]. Reaksiyanın texnologiyasını sadələşdirmək üçün biz apardığımız bu işdə ilkin

maddə olaraq, ditsiklopentadiendən (DTPD) və onun TPD-ə monomerləşməsini sürətləndirmək üçün katalizator olaraq nano-TiO₂-dən (20-22nm) istifadə etmişik. Müəyyən edilmişdir ki, istifadə edilən və katalizator rolu oynayan TiO₂ ilkin maddə olan ditsiklopentadien-3,8-in (DTPD) parçalanması reaksiyasını da sürətləndirir:



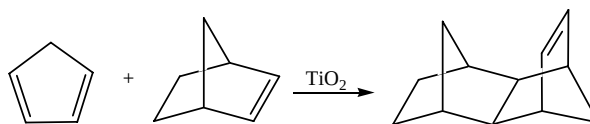
Sistemdə əmələ gəlmiş TPD orada olan Et-lə [4+2]-birləşmə reaksiyasına daxil olub BTH-ə çevrilir.



Beləliklə də ilkin birləşmələr DTPD və Et-dən birbaşa BTH əmələ gəlir. Reaksiyanın optimal şəraitini tapmaq üçün biz reaksiyada iştirak edən TiO₂-in miqdarının BTH-nin çıxımına təsirini öyrənmişik. Təcrübələrin nəticələri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Alınan nəticələrdən görünür ki, katalizatorun miqdarı BTH-in çıxımına əsaslı

sürətdə təsir edir. Belə ki, onun miqdarını 0.5-1.0% kimi artırıqda BTH-nin çıxımı 42.1-72.6%-ə qədər çoxalır. TiO₂-in miqdarının sonrakı artımı çıxıma təsir etmir, əksinə onun çıxımını 66.3%-ə endirir, ancaq əlavə məhsul olan tetratsiklo[4.4.1.^{2.5}1^{7.10}0^{1.6}] dodets-3-enin miqdarını (TTDD) isə çoxaldır.

**Cədvəl 1.** TiO₂-in miqdarının BTH-in çıxımına təsiri. (T=200°C, reaksiyanın müddəti 5 saat)

İlkin birləşmələr		TiO ₂ -in miqdarı, % DTPD-in kütləsinə görə	BTH-in çıxımı, %
DTPD, q	Et, atm.		
132.0	25	0.5	42.1
132.0	25	0.75	55.5
132.0	25	1.00	72.6
132.0	25	1.25	70.6
132.0	25	1.50	66.3

Katalizator TiO₂-in optimal miqdarını öyrənilmişdir, alınan nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.
1.0% DTPD-in kütləsinə görə qəbul edərək, reaksiyaya götürülmüş ilkin mol nisbətləri

Cədvəl 2. İlkin maddələr: DTPD-in Et-nə nisbətinin TTH-in çıxımına təsiri.

İlkin birləşmələr		Katalizator TiO ₂ , q	Reaksiyanın şəraiti		BTH-un çıxımı, %
Et, atm	DTPD, q		T, °C	Vaxt, saat	
15	132.0	1.32	200	5	38.7
20	132.0	1.32	200	5	51.5
25	132.0	1.32	200	5	72.6
30	132.0	1.32	200	5	79.5
35	132.0	1.32	200	5	74.1

Alınan nəticələrdən göründüyü kimi BTH-in çıxımına etilenin miqdarı təsir edir. Belə ki, onun miqdarı sistemdə 30 atm. olduqda əsas maddə BTH-in çıxımı 79.5 %-ə kimi yüksəlir. Etilenin sonrakı artımı əsas məhsulun çıxımına mənfi təsir edir. BTH-in çıxımına təsir edən amillərdən biri də temperatur və həmçinin reaksiyanın

müddətidir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, BTH-in çıxımı reaksiyanın temperaturundan çox asılıdır. Belə ki, sistemdə götürülmüş ilkin maddə DTPD-in parçalanması üçün minimum 170°C lazımdır. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatların nəticələri cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 3. BTH-un çıxımına temperaturun və reaksiya müddətinin təsiri.

Reaksiyanın şəraiti		Reaksiyaya götürülmüşdür			BTH, %
Temperatur, °C	vaxt	DTPD, q	Et atm.	TiO ₂ , q	
180	5	132.0	30	1.32	48.9
190	5	132.0	30	1.32	71.8
200	5	132.0	30	1.32	79.5
210	5	132.0	30	1.32	66.9
200	6	132.0	30	1.32	81.0
200	7	132.0	30	1.32	80.2
200	8	132.0	30	1.32	79.6

Alınan nəticələr göstərmişdir ki (cədvəl 3), reaksiyanın optimal temperaturu 200°C-dir. Göstərilən temperaturdan yüksək, yəni 210°C-də, əlavə məhsul TTDD-in miqdarı sistemdə çoxalır.

Reaksiyanın müddətinə gəldikdə isə onun optimal göstəricisi 6 saat olduğu təyin edilmişdir, bu müddət ərzində BTH-in çıxımı 81.0% təşkil edir. Beləliklə, aparılan təcrübələr əsasında BTH-in sintezinin optimal şəraiti belədir: ilkin maddələr DTPD və Et miqdarı: 132 q və 30 atm., katalizator TiO_2 1.0% DTPD-in miqdarına görə, temperatur 200°C, reaksiyanın müddəti 6 saat. Göstərilən şəraitdə BTH-in miqdarı 81.0% təşkil etmişdir.

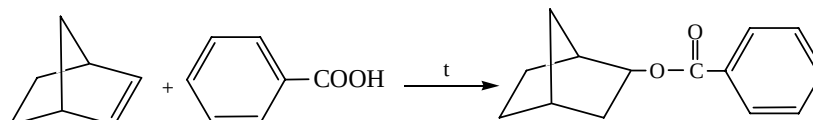
BTH-un xromatoqrafik üsulla təmizlik dərəcəsi 99.7% təşkil edir. Göstərilən təmizlik

dərəcəsinə malik BTH-un İQ- və NMR ^1H və ^{13}C spektral üsullarla quruluşu təyin və təsdiq edilmişdir.

İQ-spektral analiz göstərmişdir ki, BTH-in quruluşunda CH və CH_2 -ə məxsus olan udulma xətləri 706, 2946, 2982, 2885, 53 sm^{-1} -dir. İkiqat ($-\text{CH}=\text{CH}-$) rabitənin udulma xətləri isə 1380.5 sm^{-1} -dir.

BTH-in fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin olunmuşdur: T_{qay} 96 °C, $T_{\text{ər}}$ 46 °C, d_4^{20} 0.8588.

Göstəricilər ədəbiyyat göstəricilərinə uyğun gəlir [3]. İşin sonrakı mərhələsi sintez edilmiş BTH-nə benzoy turşusunun birləşdirilməsi nəticəsində bitsiklo[2.2.1]-heptil-2-benzoat (BTHB) efirinin alınmasına həsr olunmuşdur.



Əvvəllər bizim tərəfimizdən BTH-nə alifatik turşuların termiki yolla birləşdirilməsi nəticəsində yeni ətirli maddələr sintez edilmiş və tətbiq edilmişdir [6-9]. BTH-ə həmçinin akril turşuları da birləşdirilməsi nəticəsində reaksiyaya qabil monomerlər də alınmış və onların tətbiq sahələri müəyyənləşdirilmişdir [9,10].

Hazırkı tədqiqat işində yeni funqisid və ya antimikrob xassəli maddə sintez etmək üçün BTH-ə benzoy turşusunun (BT) termiki yolla birləşməsi reaksiyası öyrənilmişdir və sübut olunmuşdur ki, reaksiyada göstərilən benzoy turşusu BTH-də olan π - rabitəsinə

katalizatorsuz birləşərək BTHB-efiri əmələ gətirir.

Reaksiya nəticəsində yüksək çıxımla bitsiklo[2.2.1]heptil-2-benzoat (BTHB) almaq üçün onun optimal şəraiti (reaksiyanın temperaturu, müddəti və daxil olan ilkin maddələrin nisbətləri) müəyyən edilmişdir. Reaksiyanın temperaturu 80-120°C intervalında öyrənilmiş, alınan nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi, temperatur 80°C-dən 100°C kimi artdıqca norbornil-2-benzoat efirinin çıxımı artır və 70% təşkil edir. Sonrakı temperatur artımı isə efirin çıxımına təsir etmir və o sabit qalır.

Cədvəl 4. Norbornilbenzoat efirinin çıxımının temperaturdan asılılığı

Reaksiyanın şəraiti		Reaksiyaya götürülmüşdür, q		Norbornil-2-benzoat efirinin çıxımı, %
Temperatur, °C	Vaxt, saat	Norbornen	Benzoy turşusu	
80	5	141.0	134.0	52.0
90	5	141.0	134.0	61.6
100	5	141.0	134.0	70.0
110	5	141.0	134.0	70.2
120	5	141.0	134.0	70.3

Reaksiyanın optimal temperaturunu 100°C götürərək, bu temperaturda reaksiyaya daxil olan maddələrin mol nisbətlərinin norbornilbenzoat efirinin çıxımına təsirini öyrənmişik. Bunun üçün norbornenin benzoy turşusuna mol nisbətinin 1.5-dən 2.5 mola qədər dəyişdirmiş və reaksiyanı hərəkətdə olan ağzı hermetik bağlı avtoklavda 100°C -də aparmışıq. Alınan nəticələr cədvəl 5-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, norbornenin 1.5 moldan 2.0 mola qədər kütlə artımı

benzoat efirinin çıxımını 70.0%-dən 81.0 %-ə qədər yüksəldir. Norbornenin sonrakı mol artımı norbornilbenzoat efirinin çıxımına təsir etmədiyindən norbornenin benzoy turşusuna optimal mol nisbətini 2.0:1 sayırıq. Göstərilən nisbətdə norbornil-2-benzoat efirinin çıxımı 81.0% təşkil edir.

Norbornil-2-benzoat efirinin çıxımına reaksiyanın müddətinin təsiri öyrənilmişdir, tədqiqatların nəticələri cədvəl 6-da verilmişdir.

Cədvəl 5. Norbornen və benzoy turşusunun mol nisbətlərinin norbornil-2-benzoat efirinin çıxımına təsiri ($T = 100^{\circ}\text{C}$, reaksiyanın müddəti 5 saat.)

Reaksiyaya götürülmüşdür, q		Norbornenin benzoy turşusuna mol nisbəti	Norbornil benzoat efirinin çıxımı, %
Norbornen	Benzoy turşusu		
141.0	134.0	1.5:1	70.0
164.5	134.0	1.75:1	78.1
188.0	134.0	2.0:1	81.0
211.5	134.0	2.25:1	81.3
235.0	134.0	2.5:1	81.4

Cədvəl 6. Norbornil-2-benzoat efirinin çıxımına reaksiyanın müddətinin təsiri ($T = 100^{\circ}\text{C}$).

Reaksiyanın müddəti, saat	Reaksiyaya götürülüb, q		NB:BT, mol	Norbornil-2-benzoatın çıxımı, %
	NB	BT		
4	188.0	134.0	2:1	66.9
5	188.0	134.0	2:1	81.0
6	188.0	134.0	2:1	90.0
7	188.0	134.0	2:1	90.5
8	188.0	134.0	2:1	90.1

Reaksiya müddətinin norbornil-2-benzoat efirinin çıxımına təsiri göstərmişdir ki, (cədvəl 6) ən optimal vaxt 6 saatdır. Bu müddət ərzində norbornil-2-benzoat efirinin çıxımı 90.0% təşkil edir, sonrakı vaxt artımı efirin çıxımına əsaslı təsir etmədiyindən biz optimal müddəti 6 saat götürmüşük. Beləliklə də norbornenə benzoy turşusunun termiki yolla birləşdirilməsi reaksiyasının optimal şəraiti belədir: NB-in BT-a nisbəti 2:1 mol, temperatur 100°C , reaksiyanın müddəti 6 saat. Bu şəraitdə norbornil-2-benzoat efirinin çıxımı 90% təşkil edir. Sintez olunmuş norbornil-2-

benzoat efirinin fiziki kimyəvi xassələri belədir: qaynama temperaturu $170-171^{\circ}\text{C}$ /30 mm c.st, n_D^{20} 1.5350, d_4^{20} 1.1309.

Təmizlik dərəcəsi QMX üsulla 99.5% təşkil edir. Zəif balzam iyli, şəffaf özlü mayedir.

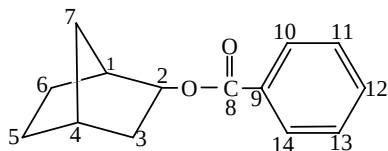
Sintez edilmiş maddənin quruluşu İQ-spektroskopik yolla təyin edilmişdir. Molekulda aşağıdakı udulma zolaqları müşahidə edilmişdir:

706 cm^{-1} - CH_2 mayatnik rəqsi, 762 , 686 cm^{-1} mono əvəzli benzol nüvəsi, 1150 , 1175 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ qrupu, 1026 , 1224 , 1211 cm^{-1} mürəkkəb

efir qrupunun C-O-C- rabitəsinin valentlik
rəqsi, 1711 sm^{-1} qrupun $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$ rabitəsi,

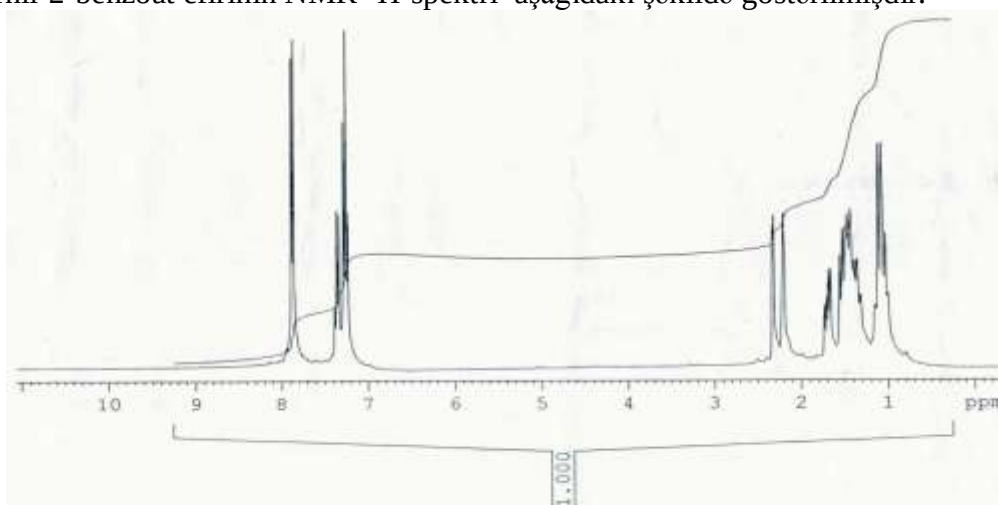
2873, 2958 sm^{-1} CH_2 , CH rabitələrin, 3062 sm^{-1} isə benzol həlqəsində -HC=CH- rabitələrin sürüşmə zolaqlarını təsdiq edir.

NMR üsulu ilə NBB –in ^{13}C atomlarının kimyəvi sürüşməsi isə belədir: (σ m.h.)



C^1 -74.76; C^2 -3862; C^3 -3860; C^4 -32.32; C^5 -32.38;
 C^6 -25.21; C^7 -21.24; C^8 -63.30, C^9 -139.59;
 $\text{C}^{10,14}$ -124.8-125; $\text{C}^{11,13}$ -136.43-136.48; C^{12} -
136.54;

Norbornil-2-benzoat efirinin NMR ^1H -spektri aşağıdakı şəkildə göstərilmişdir.



Norbornil-2- benzoat efirinin NMR ^1H -spektri.

Alınmış norbornil-2-benzoat efirinin tətbiq sahəsini müəyyənləşdirmək üçün biz birləşmənin nümunəsindən ADTU-nin „Mikrobiologiya və İmmunologiya” kafedrasında antimikrob xassələrini öyrənən

laboratoriyasında sınaqdan keçirmiş və onun „Göy-yaşıl irin çöpləri”, „Kandida” göbələklərinə qarşı antimikrob xassəsi təsdiq olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez olunan norbornen və norbornil-2-benzoat efirinin təmizlik dərəcəsini QMX üsulu ilə təyin etmişik. Faza olaraq sferoxrom üzərinə çökdürülmüş 10%-li polietilen-qlikolsuksinatdan istifadə olunmuşdur. Qaz-aparıcı helium, sürəti 50 ml/dəq. Kolon, detektor və buxarlandırıcının temperaturuları 120, 130, 200°C-də götürülmüşdür.

Birləşmələrin quruluşu İQ- və NMR ^1H və ^{13}C analiz üsullarla təyin edilmişdir. İQ-spektr Almaniyanın BRUKER firması tərəfindən ALPHA İQ-Furye spektro-

fotometrində cəkilmişdir. NMR- ^1H və ^{13}C analizləri „BRUKER” AV-300 qurğusunda aparılmış, həlledici olaraq D_6 asetondan istifadə edilmişdir. Təcrübələr ağzı hermetik bağlı paslanmayan poladdan hazırlanmış avtoklavda aparılmışdır. İşin birinci və ikinci mərhələlərində norbornenin və norbornil-2-benzoat efirinin alınması üçün aşağıdakı ilkin maddələrdən istifadə edilmişdir:

1. Ditsiklopentadien : $T_{\text{qay.}}$ 172°C; d_4^{20} 0.9760; n_D^{20} 1.5051 [11].

2. Etilen - Sumqayıtda EP-300 qurğusunda istehsal olunan piroliz məhsulu.

3. Benzoy turşusu $T_{\text{qay}} 249.2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $n_D^{15} 1.5397$ [12].

4. Nano-TiO₂ (20.22 nm.). (İspaniya).

ƏDƏBİYYAT

1. Онищенко А.С. Диеновый синтез. АН СССР Москва. 1963. 600с.
// *Онищенко А.С. Диеновiй синтез. АН СССР Москва. 1963. 600с.*
2. Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводов. Москва: Химия. 1982. 297с.
// *Фелдблум В.Ш. Синтез и применение непределнiкх тсиклическикх углеводов. Москва: Химиуа. 1982. 297с.*
3. Гасанов А.Г., Садыхов Ф.М., Мусаев М.Р. Циклопентадиен и его превращение. Изд-во Горгуд. 1998. 268с.
// *Гасанов А.Г., Sadikhov Ф.М., Мусаев М.Р. Тсиклопентадиен и его превращениуа. Изд-во Горгуд. 1998. 268с.*
4. Азовская В.А., Прилетаева Е.Н. Стереохимия реакций свободнорадикального присоединения в ряду бицикло[2.2.1]гептена и гептадиена. // *Успехи химии. 1972. Т.41. Вып.6. С.1038-66.*
// *Азовскауа В.А., Прилетаева Е.Н. Стереокхимиуа реаксий свободнорадикального присоединениуа в руаду битсикло[2.2.1]гептена и гептадиена. // Успехи химии. 1972. Т.41. Вип.6. С.1038-66.*
5. Бартон Д., Оллис У. Общая органическая химия. Москва: Химия. 1981. 736 с.
// *Бартон Д., Оллис У. Общауа органическауа химиуа. Москва: Химиуа. 1981. 736 с.*
6. Мамедов М.К. Синтез сложных эфиров присоединением карбоновых кислот к каркасным циклоолефинам. // *ЖОрХ. 1997. Т.33. Вып.2. С.192-196.*
// *Мамедов М.К. Синтез сложнiкх ефиров присоединением карбоновiкх кислот к*
- каркасным тсиклоолефинам. // *ЖОрKh. 1997. Т.33. Вып.2. С.192-196.*
7. Мамедов М.К. Синтез сложных эфиров присоединением кислот к циклоолефинам. // *Азерб.хим.ж. 1998. №3. С. 74-78.*
// *Мамедов М.К. Синтез сложнiкх ефиров присоединением кислот к тсиклоолефинам. // Азерб.кхим.ж. 1998. №3. С. 74-78.*
8. Мамедов М.К. Получение душистого вещества "Дицилата". // *Нефтехимия. 1997. Т.37. №1. С.76-80.*
// *Мамедов М.К. Получение душистого вещества "Дитсилата". // Нефтехимиуа. 1997. Т.37. №1. С.76-80.*
9. Мамедов М.К., Набиева Е.К., Расулова Р.А. // Синтез эфиров из каркасных циклоолефиновых углеводов и воды. // *ЖОрХ. 2005.Т.41. Вып.7. С.995-998.*
// *Мамедов М.К., Набиева Е.К., Расулова Р.А. // Синтез ефиров из каркаснiкх тсиклоолефиновiкх угдеводородов и води. // ЖОрKh. 2005.Т.41. Вип.7. С.995-998.*
10. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Исмаилова Дж.Г. Синтез октилоксикарбонил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)-акрилатов. // *Журнал прикладной химии. 2013. Т.86. Вып.3. С. 441-446.*
// *Мамедов М.К., Кадiрлi В.С., Исмаилова Дж.Г. Синтез октилоксикарбонил-битсикло[2.2.1]гепт-2-ил(мет)акрилатов. // Журнал прикладной химии. 2013. Т.86. Вип.3. С. 441-446.*
11. *Fluka. Chemika-Biochemika. 1993-94. 1526 с.*
12. Горновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Справочник химика. Киев: "Наукова Думка". 1974. 991с.
// *Горновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некруащ Е.Ф. Справочник химика. Киев: "Наукова Думка". 1974. 991с.*

СИНТЕЗ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-3-ЕНА И БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТИЛ-2-БЕНЗОАТА НА ЕГО ОСНОВЕ

М.К.Мамедов, И.Р.Сафарова, Дж.Г.Исмайлова

Представленная работа посвящена получению бицикло[2.2.1]гепт-2-ена в результате взаимодействия этилена и дициклопентадиена, образующегося как побочный продукт процесса пиролиза нефти при производстве этилена. Для упрощения технологии процесса и увеличения выхода продукта в качестве катализатора был применен нано-TiO₂. Было доказано, что катализатор увеличивает скорость реакции разложения дициклопентадиена и присоединение в системе полученного циклопентадиена и этилена по реакции [4+2]. Во второй стадии процесса проведено термическое присоединение полученного бицикло[2.2.1]гепт-2-ена к бензойной кислоте и в результате был синтезирован эфир бицикло[2.2.1]гептил-2-бензойной кислоты с выходом 81,0%. Доказана высокая антимикробная способность последнего.

Ключевые слова: норборнен, дициклопентадиен, этилен, нано-TiO₂, бензойная кислота, бициклогептилбензоат.

SYNTHESIS OF BICYCLOHEPT-2-ENE BASED ON BICYCLO-HEPTYL-2 BENZOATE

M.K.Mamedov, I.R.Safarova, Dj.G.Ismaylova

The research work deals with obtaining bicyclo[2.2.1]hept-2-ene as a result of interaction of ethylene and dicyclopentadiene which is formed as by product of oil pyrolysis oil process during production of ethylene. Nano-TiO₂ was applied in order to simplify the technology process and increase the yield of product as catalyst. It showed that TiO₂ speeds up reaction of dicyclopentadiene decomposition, as well as addition of cyclopentadiene and ethylene to the system by [4 +2] cycloaddition reaction. In the second step of the process, researchers carried out thermal addition of bicyclo [2.2.1]hept-2-ene to benzoic acid, and as a result, ester of bicyclo [2.2.1] heptyl-2-benzoic acid with yield of 81.0% was synthesized. High antimicrobial ability of the latter was proven.

Keywords: norbornen, dicyclopentadiene, etylene, bicycloheptilbenzoat, benzoic acid, nano-TiO₂,

Redaksiyaya daxil olub 22.06.2014.